PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENFUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6: C08K 5/3492, 5/49, 5/10, 5/20, C08L 67/02

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 98/17720

 $\mathbf{A1}$

DE

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

30. April 1998 (30.04.98)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP97/05705

(22) Internationales Anmeldedatum: 16. Oktober 1997 (16.10.97)

(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(30) Prioritätsdaten:

196 43 280.4

21. Oktober 1996 (21.10.96)

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK-TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen

(72) Erfinder; und

- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KLATT, Martin [DE/DE]; Beethovenstrasse 5, D-68165 Mannheim (DE). GAREISS, Brigitte [DE/DE]; Am Zollstock 18, D-67271 Oberstülzen (DE). YAMAMOTO, Motonori [JP/DE]; Lassallestrasse 6, D-68199 Mannheim (DE). FISCH, Herbert [DE/DE]; In der Eselsweide 8, D-67157 Wachenheim (DE). NAM, Michael [DE/DE]; Sonnenstrasse 19, D-67063 Ludwigshafen (DE). HEITZ, Thomas [DE/DE]; Lessingstrasse 15, D-67125 Dannstadt-Schauernheim (DE). LEUTNER, Bernd [DE/DE]; Taunusstrasse 17, D-67227 Frankenthal (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).
- (54) Title: FLAME-PROOF MOULDING COMPOUNDS
- (54) Bezeichnung: FLAMMGESCHÜTZTE FORMMASSEN

(57) Abstract

The invention concerns thermoplastic shaping compounds containing: A) between 30 and 96 wt.% of a polyester; B) between 1 and 30 wt.% melamine cyanurate; C) between 1 and 30 wt.% of at least one phosphorated flame-proofing agent; D) between 0.01 and 5 wt.% of at least one ester of amide of saturated or unsaturated aliphatic carboxylic acids with between 10 and 40 carbon atoms with aliphatic saturated alcohols or amines with between 2 and 40 carbon atoms; and E) between 0 and 60 wt.% of further additives and processing aids. The total of the weight percentages of compounds A) to E) is 100 %.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen, enthaltend A) 30 bis 96 Gew.-% eines Polyesters, B) 1 bis 30 Gew.-% Melamincyanurat, Č) 1 bis 30 Gew.-% mindestens eines phosphorhaltigen Flammschutzmittels, D) 0,01 bis 5 Gew.-% mindestens eines Esters oder Amids gesättigter oder ungesättigter aliphatischer Carbonsäuren mit 10 bis 40 C-Atomen mit aliphatischen gesättigten Alkoholen oder Aminen mit 2 bis 40 C-Atomen, E) 0 bis 60 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel, wobei die Summe der Gewichtsprozente der Komponenten A) bis E) 100 % ergibt.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
A۸	1 Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
ΑΊ	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AL	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
ВВ	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	T.J	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungam	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
ВЈ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israci	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CO	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH		KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neusceland	zw	Zimbabwe
CN	f Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CL	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	Li	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Dānemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

WO 98/17720 1 PCT/EP97/05705

Flammgeschützte Formmassen

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen, enthaltend

- A) 30 bis 96 Gew.-% eines Polyesters
- 10 B) 1 bis 30 Gew. -% Melamincyanurat
 - C) 1 bis 30 Gew.-% mindestens eines phosphorhaltigen Flammschutzmittels,
- 15 D) 0,01 bis 5 Gew.-% mindestens eines Esters oder Amids gesättigter oder ungesättigter aliphatischer Carbonsäuren mit 10 bis 40 C-Atomen mit aliphatischen gesättigten Alkoholen oder Aminen mit 2 bis 40 C-Atomen

20

E) 0 bis 60 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel,

wobei die Summe der Gewichtsprozente der Komponenten A) bis E) 25 100 % ergibt.

Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäßen Formmassen zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern sowie die hierbei erhältlichen Formkörper jeglicher Art.

30

Es besteht ein zunehmendes Marktinteresse für halogenfrei flammgeschützte Polyester. Wesentliche Anforderungen an das Flammschutzmittel sind: helle Eigenfarbe, ausreichende Temperaturstabilität für die Einarbeitung in Thermoplaste, sowie dessen

35 Wirksamkeit in verstärktem und unverstärktem Polymer (sog. Dochtefekt bei Glasfasern).

Dabei sollte der Brandtest gemäß UL 94 mit V-O bestanden werden.

- **40** Neben den halogenhaltigen Systemen kommen in Thermoplasten im Prinzip vier halogenfreie FR-Systeme zum Einsatz:
 - Anorganische Flammschutzmittel, die um Wirksamkeit zu zeigen, in hohen Mengen eingesetzt werden müssen.

- Stickstoffhaltige FR-Systeme, wie Melamincyanurat, das eine eingeschränkte Wirksamkeit in Thermoplasten z.B. Polyamid zeigt. In verstärktem Polyamid ist es nur in Verbindung mit verkürzten Glasfasern wirksam. In Polyestern ist Melamincyanurat nicht wirksam.
- Phosphorhaltige FR-Systeme, die in Polyestern allgemein nicht wirksam sind.
- 10 Phosphor/Stickstoff-haltige FR-Systeme, wie z.B. Ammoniumpolyphosphate oder Melaminphosphate, die für Thermoplaste, die bei Temperaturen über 200°C verarbeitet werden, keine ausreichende Thermostabilität besitzen.

5

20

- 15 Aus der JP-A 03/281 652 sind Polyalkylenterephthalate bekannt, welche Melamincyanurat und Glasfasern enthalten sowie ein phosphorhaltiges Flammschutzmittel. Diese Formmassen enthalten Derivate der Phosphorsäure wie Phosphorsäureester (Wertigkeitsstufe +5), welche bei thermischer Belastung zum "Ausblühen" neigen.
 - Diese Nachteile zeigen sich auch für die Kombination von Melamincyanurat mit Resorcinol-bis-(diphenylphosphat), welche aus der JP-A 05/070 671 bekannt ist.
- 25 Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, flammgeschützte Polyesterformmassen zur Verfügung zu stellen, welche gemäß UL 94 die Klassifizierung V-O erzielen und den Glühdrahttest bestehen. Dabei sollte der Formbelag minimiert werden, d.h. ein sog. Ausblühen der Flammschutzmittel sollte möglichst unterbunden werden. Weiterhin sollen die mechanischen Eigenschaften weitestgehend erhalten bleiben.

Demgemäß wurden die eingangs definierten thermoplastischen Formmassen gefunden. Bevorzugte Ausführungsformen sind den Unter-35 ansprüchen zu entnehmen.

Als Komponente (A) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 30 bis 96, bevorzugt 40 bis 93 und insbesondere 50 bis 85 Gew.-% eines thermoplastischen Polyesters.

Allgemein werden Polyester auf Basis von aromatischen Dicarbonsäuren und einer aliphatischen oder aromatischen Dihydroxyverbindung verwendet.

45 Eine erste Gruppe bevorzugter Polyester sind Polyalkylenterephthalate mit 2 bis 10 C-Atomen im Alkoholteil.

Derartige Polyalkylenterephthalate sind an sich bekannt und in der Literatur beschrieben. Sie enthalten einen aromatischen Ring in der Hauptkette, der von der aromatischen Dicarbonsäure stammt. Der aromatische Ring kann auch substituiert sein, z.B. durch Halogen wie Chlor und Brom oder durch C1-C4-Alkylgruppen wie Methyl-, Ethyl-, i- bzw. n-Propyl- und n-, i- bzw. t-Butylgruppen.

Diese Polyalkylenterephthalate können durch Umsetzung von aroma-10 tischen Dicarbonsäuren, deren Estern oder anderen esterbildenden Derivaten mit aliphatischen Dihydroxyverbindungen in an sich bekannter Weise hergestellt werden.

Als bevorzugte Dicarbonsäuren sind 2,6-Naphthalindicarbonsäure,
15 Terephthalsäure und Isophthalsäure oder deren Mischungen zu nennen. Bis zu 30 mol-%, vorzugsweise nicht mehr als 10 mol-% der
aromatischen Dicarbonsäuren können durch aliphatische oder cycloaliphatische Dicarbonsäuren wie Adipinsäure, Azelainsäure,
Sebacinsäure, Dodecandisäuren und Cyclohexandicarbonsäuren er20 setzt werden.

Von den aliphatischen Dihydroxyverbindungen werden Diole mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere 1,2-Ethandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,4-Hexandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandimethylanol und Neopentylglykol oder deren Mischungen bevorzugt.

Als besonders bevorzugte Polyester (A) sind Polyalkylenterephthalate, die sich von Alkandiolen mit 2 bis 6 C-Atomen ableiten, 30 zu nennen. Von diesen werden insbesondere Polyethylenterephthalat und Polybutylenterephthalat oder deren Mischungen bevorzugt.

Die Viskositätszahl der Polyester (A) liegt im allgemeinen im Bereich von 70 bis 220, vorzugsweise von 80 bis 160 (gemessen in 35 einer 0,5 gew.-%igen Lösung in einem Phenol/o-Dichlorbenzolgemisch (Gew.-Verh. 1:1 bei 25°C).

Insbesondere bevorzugt sind Polyester, deren Carboxylendgruppengehalt bis zu 100 mval/kg, bevorzugt bis zu 50 mval/kg und ins40 besondere bis zu 40 mval/kg Polyester beträgt. Derartige Polyester können beispielsweise nach dem Verfahren der DE-A 44 01 055 hergestellt werden. Der Carboxylendgruppengehalt wird üblicherweise durch Titrationsverfahren (z.B. Potentiometrie) bestimmt.

45 Insbesondere bevorzugte Formmassen enthalten als Komponente A) eine Mischung aus Polyethylenterephthalat (PET) und Polybutylenterephthalat (PBT). Der Anteil des Polyethylenterephthalates be-

trägt vorzugsweise in der Mischung bis zu 50, insbesondere 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% A).

Derartige erfindungsgemäße Formmassen zeigen sehr gute Flamm-5 schutzeigenschaften und bessere mechanische Eigenschaften.

Weiterhin ist es vorteilhaft PET Rezyklate (auch scrap-PET genannt) in Mischung mit Polyalkylenterephthalaten wie PBT einzusetzen.

10

Unter Rezyklaten versteht man im allgemeinen:

- sog. Post Industrial Rezyklat: hierbei handelt es sich um Produktionsabfälle bei der Polykondensation oder bei der Verarbeitung z.B. Angüsse bei der Spritzgußverarbeitung, Anfahrware bei der Spritzgußverarbeitung oder Extrusion oder Randabschnitte von extrudierten Platten oder Folien.
- 2) Post Consumer Rezyklat: hierbei handelt es sich um Kunststoffartikel, die nach der Nutzung durch den Endverbraucher gesammelt und aufbereitet werden. Der mengenmäßig bei weitem dominierende Artikel sind blasgeformte PET Flaschen für Mineralwasser, Softdrinks und Säfte.
- 25 Beide Arten von Rezyklat können entweder als Mahlgut oder in Form von Granulat vorliegen. Im letzteren Fall werden die Rohrezyklate nach der Auftrennung und Reinigung in einem Extruder aufgeschmolzen und granuliert. Hierdurch wird meist das Handling, die Rieselfähigkeit und die Dosierbarkeit für weitere Verarbeitungs-30 schritte erleichtert.

Sowohl granulierte als auch als Mahlgut vorliegende Rezyklate können zum Einsatz kommen, wobei die maximale Kantenlänge 6 mm, vorzugsweise kleiner 5 mm betragen sollte.

35

Aufgrund der hydrolytischen Spaltung von Polyestern bei der Verarbeitung (durch Feuchtigkeitsspuren) empfiehlt es sich, das Rezyklat vorzutrocknen. Der Restfeuchtegehalt nach der Trocknung beträgt vorzugsweise 0,01 bis 0,7, insbesondere 0,2 bis 0,6 %.

40

Als weitere Gruppe sind voll aromatische Polyester zu nennen, die sich von aromatischen Dicarbonsäuren und aromatischen Dihydroxyverbindungen ableiten.

45 Als aromatische Dicarbonsäuren eignen sich die bereits bei den Polyalkylenterephthalaten beschriebenen Verbindungen. Bevorzugt werden Mischungen aus 5 bis 100 mol-% Isophthalsäure und 0 bis

95 mol-% Terephthalsäure, insbesondere Mischungen von etwa 80 % Terephthalsäure mit 20 % Isophthalsäure bis etwa äquivalente Mischungen dieser beiden Säuren verwendet.

5 Die aromatischen Dihydroxyverbindungen haben vorzugsweise die allgemeine Formel I

in der Z eine Alkylen- oder Cycloalkylengruppe mit bis zu 8 CAtomen, eine Arylengruppe mit bis zu 12 C-Atomen, eine Carbonyl15 gruppe, eine Sulfonylgruppe, ein Sauerstoff- oder Schwefelatom
oder eine chemische Bindung darstellt und in der m den Wert 0 bis
2 hat. Die Verbindungen I können an den Phenylengruppen auch
C1-C6-Alkyl- oder Alkoxygruppen und Fluor, Chlor oder Brom als
Substituenten tragen.

20

Als Stammkörper dieser Verbindungen seinen beispielsweise

Dihydroxydiphenyl,

Di-(hydroxyphenyl)alkan,

25 Di-(hydroxyphenyl)cycloalkan,

Di-(hydroxyphenyl)sulfid,

Di-(hydroxyphenyl)ether,

Di-(hydroxyphenyl)keton,

di-(hydroxyphenyl)sulfoxid,

30 α, α'' -Di-(hydroxyphenyl)-dialkylbenzol,

Di-(hydroxyphenyl)sulfon, Di-(hydroxybenzoyl)benzol

Resorcin und

Hydrochinon sowie deren kernalkylierte oder kernhalogenierte Derivate genannt.

35

Von diesen werden

4,4'-Dihydroxydiphenyl,

2,4-Di-(4'-hydroxyphenyl)-2-methylbutan

40 α, α'-Di-(4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol,

2,2-Di(3'-methyl-4'-hydroxyphenyl)propan und

2,2-Di-(3'-chlor-4'-hydroxyphenyl)propan,

sowie insbesondere

45

2,2-Di-(4'-hydroxyphenyl)propan

2,2-Di(3',5-dichlordihydroxyphenyl)propan,

- 1,1-Di-(4'-hydroxyphenyl)cyclohexan,
- 3,4'-Dihydroxybenzophenon,
- 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und
- 2,2-Di(3',5'-dimethyl-4'-hydroxyphenyl)propan oder deren
- 5 Mischungen bevorzugt.

Selbstverständlich kann man auch Mischungen von Polyalkylenterephthalaten und vollaromatischen Polyestern einsetzen. Diese enthalten im allgemeinen 20 bis 98 Gew. -% des Polyalkylentereph-10 thalates und 2 bis 80 Gew. -% des vollaromatischen Polyesters.

Unter Polyestern im Sinne der vorliegenden Erfindung sollen auch Polycarbonate verstanden werden, die durch Polymerisation von aromatischen Dihydroxyverbindungen, insbesondere Bis-(4-hydroxy-

15 phenyl)2,2-propan (Bisphenol A) oder dessen Derivaten, z.B. mit Phosgen erhältlich sind. Entsprechende Produkte sind an sich bekannt und in der Literatur beschrieben sowie größtenteils auch im Handel erhältlich. Die Menge der Polycarbonate beträgt bis zu 90 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% 20 der Komponente (A).

Selbstverständlich können auch Polyesterblockcopolymere wie Copolyetherester verwendet werden. Derartige Produkte sind an sich bekannt und in der Literatur, z.B. in der US-A 3 651 014,

25 beschrieben. Auch im Handel sind entsprechende Produkte erhältlich, z.B. Hytrel® (DuPont).

Als Komponente B) enthalten die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen 1 bis 30, bevorzugt 1 bis 20, und insbesondere 5 30 bis 20 Gew.-% Melamincyanurat als Flammschutzmittel.

Das gemäß der Erfindung (Komponente B) verwendete Melamincyanurat ist ein Reaktiongsprodukt aus vorzugsweise äquimolaren Mengen von Melamin (Formel I) und Cyanursäure bzw. Isocyanursäure

35 (Formeln IIa und IIb)

Man erhält es z.B. durch Umsetzung von wäßrigen Lösungen der Ausgangsverbindungen bei 90 bis 100°C. Das im Handel erhältliche Produkt ist ein weißes Pulver mit einer mittleren Korngröße d₅₀ von

20 Geeignete Fla

 $1.5 - 7 \mu m$.

Geeignete Flammschutzmittel C) sind in den erfindungsgemäßen Formmassen enthalten in Mengen von 1 bis 30, vorzugsweise 1 bis 25 und insbesondere 10 bis 20 Gew. % bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A) bis E).

25

Bei der Komponente C) handelt es sich um organische und anorganische Phosphor enthaltende Verbindungen, in denen der Phosphor die Wertigkeitsstufe -3 bis +5 besitzt. Unter der Wertigkeitsstufe soll der Begriff "Oxidationsstufe" verstanden werden, wie er im 30 Lehrbuch der Anorganischen Chemie von A.F. Hollemann und E. Wiberg, Walter des Gruyter und Co. (1964, 57. bis 70. Auflage), Seite 166 bis 177, wiedergegeben ist. Phosphorverbindungen der Wertigkeitsstufen -3 bis +5 leiten sich von Phosphin (-3), Diphosphin (-2), Phosphinoxid (-1), elementarem Phosphor (+0), hyspophosphoriger Säure (+1), phosphoriger Säure (+3), Hypodiphosphorsäure (+4) und Phosphorsäure (+5) ab.

Aus der großen Zahl von phosphorhaltigen Verbindungen seien nur einige Beispiele erwähnt.

40

45

Beispiele für Phosphorverbindungen der Phosphin-Klasse, die die Wertigkeitsstufe -3 aufweisen, sind aromatische Phosphine, wie Triphenylphosphin, Tritolylphosphin, Trinonylphosphin, Trinaphthylphosphin u.a.. Besonders geeignet ist Triphenylphosphin.

Beispiele für Phosphorverbindungen der Diphosphinklasse, die die Wertigkeitsstufe -2 aufweisen, sind Tetraphenyldiphosphin, Tetranaphthyldiphosphin u.a.. Besonders geeignet ist Tetranaphthyldiphosphin.

Phosphorverbindungen der Wertigkeitsstufe -1 leiten sich vom Phosphinoxid ab.

Geeignet sind Phosphinoxide der allgemeinen Formel I

10

5

$$\begin{array}{ccc}
R^1 \\
R^2 & P = 0
\end{array}$$

15

wobei R^1 , R^2 und R^3 gleiche oder verschiedene Alkyl-, Aryl-, Alkylaryl- oder Cycloalkylgruppen mit 8 bis 40 C-Atomen bedeuten.

Beispiele für Phosphinoxide sind Triphenylphosphinoxid, Tritolyl20 phosphinoxid, Trisnonylphenylphosphinoxid, Tricyclohexylphosphinoxid,
Oxid, Tris-(n-butyl)-phosphinoxid, Tris-(n-hexyl)-phosphinoxid,
Tris-(n-octyl)-phosphinoxid, Tris-(cyanoethyl)-phosphinoxid,
Benzylbis-(cyclohexyl)-phosphinoxid, Benzylbisphenylphosphinoxid,
Phenylbis-(n-hexyl)-phosphinoxid. Besonders bevorzugt eingesetzt

werden Triphenyl-phosphinoxid, Tricyclohexlyphosphinoxid und
Tris-(n-octyl)-phosphinoxid.

Ebenso geeignet ist Triphenylphosphinsulfid und dessen wie oben beschriebene Derivate der Phosphinoxide.

30

Phosphor der Wertigkeitsstufe ± 0 ist der elementare Phosphor. In Frage kommen roter und schwarzer Phosphor. Bevorzugt ist roter Phosphor.

- 35 Phosphorverbindungen der "Oxidationsstufe" +1 sind z.B. Hypophosphite. Sie können Salzcharakter haben oder rein organischer Natur sein. Beispiele sind Calciumhypophosphit und Magnesiumhypophosphit, daneben auch Doppelhypophosphite oder komplexe Hypophosphite, oder organische Hypophosphite, wie Cellulosehypophosphosp
- 40 hitester, Ester der hypophosphorigen Säuren mit Diolen, wie z.B. von 1,10-Dodecyldiol. Auch substituierte Phosphinsäuren und deren Anhydride, wie z.B. Diphenylphosphinsäure, können eingesetzt werden. Des weiteren kommen in Frage Di-p-Tolylphosphinsäure, Di-Kresylphosphinsäureanhydrid, Es kommen aber auch Verbindungen wie
- 45 Hydrochinon-, Ethylenglykol-, Propylenglykol-bis(diphenyl-phosphinsäure)ester u.a. in Frage. Ferner sind geeignet Aryl (Alkyl)phosphinsäureamide, wie z.B. Diphenylphosphinsäure-di-

methylamid und Sulfonamidoaryl(alkyl)phosphinsäurederivate, wie z.B. p-Tolylsulfonamidodiphenylphosphinsäure. Bevorzugt eingesetzt werden Hydrochinon- und Ethylenglykol-bis-(diphenylphosphinsäure)ester und das Bisdiphenylphosphinat des Hydrochinons.

PCT/EP97/05705

Phosphorverbindungen der Oxidationsstufe +3 leiten sich von der phosphorigen Säure ab. Geeignet sind cyclische Phosphonate, die sich vom Pentaerythrit, Neopentylglykol oder Brenzkatechin ableiten. Ferner ist Phosphor der Wertigkeitsstufe +3 in Triaryl(al-10 kyl)phosphiten, wie z.B. Triphenylphosphit, Tris(4-decylphenyl)phosphit, Tris(2,4-di-tert.-butylphenyl)phosphit oder Phenyldidecylphosphit u.a. enthalten. Es kommen aber auch Diphosphite, wie z.B. Propylenglykol-1,2-bis(diphosphit) oder cyclische Phosphite, die sich vom Pentaerythrit, Neopentylglykol oder Brenzkate-15 chin ableiten, in Frage.

Besonders bevorzugt werden Methylneopentylglycolphosphonat und -phosphit sowie Dimethylpentaerythritdiphosphonat und -phosphit.

20 Als Phosphorverbindungen der Oxidationsstufe +4 kommen vor allem Hypodiphosphate, wie z.B. Tetraphenylhypodiphosphat oder Bisneopentylhypodiphosphat in Betracht.

Als Phosphorverbindungen der Oxidationsstufe +5 kommen vor allem alkyl- und arylsubstituierte Phosphate in Betracht. Beispiele sind Phenylbisdodecylphosphat, Phenylethylhydrogenphosphat, Phenyl-bis(3,5,5-trimethylhexyl)phosphat, Ethyldiphenylphosphat, 2-Ethylhexyldi(tolyl)phosphat, Diphenylhydrogenphosphat, Bis(2-ethylhexyl)-p-tolylphosphat, Tritolylphosphat, Bis(2-ethyl-drogenphosphat, Di(nonyl)phenylphosphat, Phenylmethylhydrogenphosphat, Di(dodecyl)-p-tolylphosphat, p-Tolylbis(2,5,5-trimethylhexyl)phosphat oder 2-Ethylhexyldiphenylphosphat. Besonders geeignet sind Phosphorverbindungen, bei denen jeder Rest ein Aryloxi-Rest ist. Ganz besonders geeignet ist Triphenylphosphat und Resorcinol-bis-(diphenylphosphat) und dessen kernsubstituierten Derivate der allgemeinen Formel

40
$$R_4 = \begin{array}{c} OR_5 \\ | \\ O = P \end{array} = \begin{array}{c} OR_6 \\ | \\ R_8 = P \end{array} = \begin{array}{c} OR_7 \\ | \\ O \end{array}$$

45 in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

R4-R7 ein aromatischer Rest mit 6 bis 20 C-Atomen, bevorzugt ein Phenylrest, welcher mit Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen bevorzugt Methyl, substituiert sein kann,

5 R₈ ein zweiwertiges Phenol, bevorzugt

10

und n = 1 bis 100, vorzugsweise 1 bis 5.

Des weiteren können auch cyclische Phosphate eingesetzt werden. 15 Besonders geeignet ist hierbei Diphenylpentaerythritdiphosphat und Phenylneopentylphosphat.

Außer den oben angeführten niedermolekularen Phosphorverbindungen kommen noch oligomere und polymere Phosphorverbindungen in Frage.

Solche polymeren, halogenfreien organischen Phosphorverbindungen mit Phosphor in der Polymerkette entstehen beispielsweise bei der Herstellung von pentacyclischen, ungesättigten Phosphindihalogeniden, wie es beispielsweise in der DE-A 20 36 173 beschrieben ist. Das Molekulargewicht gemessen durch Dampfdruckosmometrie in Dimethylformamid, der Polyphospholinoxide soll im Bereich von 500

bis 7.000, vorzugsweise im Bereich von 700 bis 2.000 liegen.

Der Phosphor besitzt hierbei die Oxidationsstufe -1.

30

Ferner können anorganische Koordinationspolymere von Aryl (Al-kýl)-phosphinsäuren wie z.B. Poly- β -natrium(I)-methylphenylphosphinat eingesetzt werden. Ihre Herstellung wird in DE-A 31 40 520 angegeben. Der Phosphor besitzt die Oxidationszahl +1.

35

Weiterhin können solche halogenfreien polymeren Phosphorverbindungen durch die Reaktion eines Phosphonsäurechlorids, wie z.B. Phenyl-, Methyl-, Propyl-, Styryl- und Vinylphosphonsäuredichlorid mit bifunktionellen Phenolen, wie z.B. Hydrochinon, Resorcin, 40 2,3,5-Trimethylhydrochinon, Bisphenol-A, Tetramethylbisphenol-A entstehen.

Weitere halogenfreie polymere Phosphorverbindungen, die in den erfindungsgemäßen Formmassen enthalten sein können, werden durch 45 Reaktion von Phosphoroxidtrichlorid oder Phosphorsäureesterdichloriden mit einem Gemisch aus mono-, bi- und trifunktionellen Phenolen und anderen Hydroxylgruppen tragenden Verbindungen her-

gestellt (vgl. Houben-Weyl-Müller, Thieme-Verlag Stuttgart, Organische Phosphorverbindungen Teil II (1963)). Ferner können polymere Phosphonate durch Umesterungsreaktionen von Phosphonsäureestern mit bifunktionellen Phenolen (vgl. DE-A 29 25 208) oder 5 durch Reaktionen von Phosphonsäureestern mit Diaminen oder Diamiden oder Hydraziden (vgl. US-PS 4 403 075) hergestellt werden. In Frage kommt aber auch das anorganische Poly(ammoniumphosphat).

Es können auch oligomere Pentaerythritphosphite, -phosphate und 10 -phosphonate gemäß EP-B 8 486, z.B. Mobil Antiblaze® 19 (eingetragenes Warenzeichen der Firma Mobil Oil) verwendet werden.

Als Komponente D) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 0,01 bis 5, vorzugsweise 0,05 bis 3 und insbesondere 0,1 bis 2 Gew.-% 15 mindestens eines Esters oder Amids gesättigter oder ungesättigter aliphatischer Carbonsäuren mit 10 bis 40, bevorzugt 16 bis 22 C-Atomen mit aliphatischen gesättigten Alkoholen oder Aminen mit 2 bis 40, vorzugsweise 2 bis 6 C-Atomen.

- 20 Die Carbonsäuren können 1- oder 2-wertig sein. Als Beispiele seien Pelargonsäure, Palmitinsäure, Laurinsäure, Margarinsäure, Dodecandisäure, Behensäure und besonders bevorzugt Stearinsäure, Caprinsäure sowie Montansäure (Mischung von Fettsäuren mit 30 bis 40 C-Atomen) genannt.
- Die aliphatischen Alkohole können 1- bis 4-wertig sein. Beispiele für Alkohole sind n-Butanol, n-Octanol, Stearylalkohol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Neopentylglykol, Pentaerythrit, wobei Glycerin und Pentaerythrit bevorzugt sind.
- Die aliphatischen Amine können 1- bis 3-wertig sein. Beispiele hierfür sind Stearylamin, Ethylendiamin, Propylendiamin, Hexamethylendiamin, Di(6-Aminohexyl)amin, wobei Ethylendiamin und Hexamethylendiamin besonders bevorzugt sind. Bevorzugte Ester oder 35 Amide sind entsprechend Glycerindistearat, Glycerintristearat, Ethylendiamindistearat, Glycerinmonopalmitrat, Glycerintrilaurat, Glycerinmonobehenat und Pentaerythrittetrastearat.
- Es können auch Mischungen verschiedener Ester oder Amide oder 40 Ester mit Amiden in Kombination eingesetzt werden, wobei das Mischungsverhältnis beliebig ist.
- Als Komponente E) können die erfindungsgemäßen Formmassen 0 bis 60, insbesondere bis zu 50 Gew.-% üblicher Zusatzstoffe und Ver-45 arbeitungshilfsmittel enthalten.

Übliche Zusatzstoffe E) sind beispielsweise in Mengen bis zu 40, vorzugsweise bis zu 30 Gew.-% kautschukelastische Polymerisate (oft auch als Schlagzähmodifier, Elastomere oder Kautschuke bezeichnet).

5

Ganz allgemein handelt es sich dabei um Copolymerisate die bevorzugt aus mindestens zwei der folgenden Monomeren aufgebaut sind: Ethylen, Propylen, Butadien, Isobuten, Isopren, Chloropren, Vinylacetat, Styrol, Acrylnitril und Acryl- bzw. Methacrylsäure10 ester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente.

Derartige Polymere werden z.B. in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. 14/1 (Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961). Seiten 392 bis 406 und in der Monographie von C.B. Bucknall,

15 "Toughened Plastics" (Applied Science Publishers, London, 1977) beschrieben.

Im folgenden werden einige bevorzugte Arten solcher Elastomerer vorgestellt.

20

Bevorzugte Arten von solchen Elastomeren sind die sog. Ethylen-Propylen (EPDM) bzw. Ethylen-Propylen-Dien-(EPDM)-Kautschuke.

EPM-Kautschuke haben im allgemeinen praktisch keine Doppelbindun-25 gen mehr, während EPDM-Kautschuke 1 bis 20 Doppelbindungen/100 C-Atome aufweisen können.

Als Dien-Monomere für EPDM-Kautschuke seien beispielsweise konjugierte Diene wie Isopren und Butadien, nicht-konjugierte Diene

- 30 mit 5 bis 25 C-Atomen wie Penta-1,4-dien, Hexa-1,4-dien, Hexa-1,5-dien, 2,5-Dimethylhexa-1,5-dien und Octa-1,4-dien, cyclische Diene wie Cyclopentadien, Cyclohexadiene, Cyclooctadiene und Dicyclopentadien sowie Alkenylnorbornene wie 5-Ethyliden-2-norbornen, 5-Butyliden-2-norbornen, 2-Methallyl-5-norbornen, 2-Iso-
- 35 propenyl-5-norbornen und Tricyclodiene wie 3-Methyl-tricyclo(5.2.1.0.2.6)-3,8-decadien oder deren Mischungen genannt.
 Bevorzugt werden Hexa-1,5-dien, 5-Ethylidennorbornen und Dicyclopentadien. Der Diengehalt der EPDM-Kautschuke beträgt vorzugsweise 0,5 bis 50, insbesondere 1 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Ge-
- 40 samtgewicht des Kautschuks.

EPM- bzw. EPDM-Kautschuke können vorzugsweise auch mit reaktiven Carbonsäuren oder deren Derivaten gepfropft sein. Hier seien z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure und deren Derivate, z.B. Glyci-

45 dyl(meth)acrylat, sowie Maleinsäureanhydrid genannt.

Eine weitere Gruppe bevorzugter Kautschuke sind Copolymere des Ethylens mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und/oder den Estern dieser Säuren. Zusätzlich können die Kautschuke noch Dicarbonsäuren wie Maleinsäure und Fumarsäure oder Derivate dieser Säuren, z.B. Ester und Anhydride, und/oder Epoxy-Gruppen enthaltende Monomere enthalten. Diese Dicarbonsäurederivate bzw. Epoxygruppen enthaltende Monomere werden vorzugsweise durch Zugabe von Dicarbonsäure- bzw. Epoxygruppen enthaltenden Monomeren der allgemeinen Formeln I oder II oder IV zum Monomerengemisch in den Kautschuk eingebaut

$$R^1C(COOR^2) = C(COOR^3)R^4$$
 (I)

15

20

$$CHR^7 = CH - (CH2)m - O - (CHR6)g - CH - CHR5 (III)$$

25

$$CH_2 = CR^9 - COO - (-CH_2)_p - CH - CHR^8$$
 (IV)

30

wobei R^1 bis R^9 Wasserstoff oder Alkylgruppen mit 1 bis 6 C-Atomen darstellen und m eine ganze Zahl von 0 bis 20, g eine ganze Zahl von 0 bis 10 und p eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist.

- 35 Vorzugsweise bedeuten die Reste R¹ bis R⁹ Wasserstoff, wobei m für 0 oder 1 und g für 1 steht. Die entsprechenden Verbindungen sind Maleinsäure, Fumarsäure, Maleinsäureanhydrid, Allylglycidylether und Vinylglycidylether.
- 40 Bevorzugte Verbindungen der Formeln I, II und IV sind Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid und Epoxygruppen-enthaltende Ester der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, wie Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat und die Ester mit tertiären Alkoholen, wie t-Butylacrylat. Letztere weisen zwar keine freien Carboxylgruppen
- 45 auf, kommen in ihrem Verhalten aber den freien Säuren nahe und

werden deshalb als Monomere mit latenten Carboxylgruppen bezeich-

Vorteilhaft bestehen die Copolymeren aus 50 bis 98 Gew.-% Ethy-5 len, 0,1 bis 20 Gew.-% Epoxygruppen enthaltenden Monomeren und/ oder Methacrylsäure und/oder Säureanhydridgruppen enthaltenden Monomeren sowie der restlichen Menge an (Meth)acrylsäureestern.

Besonders bevorzugt sind Copolymerisate aus

10

- 50 bis 98, insbesondere 55 bis 95 Gew.-% Ethylen,
- 0,1 bis 40, insbesondere 0,3 bis 20 Gew.-% Glycidylacrylat und/oder Glycidylmethacrylat, (Meth)acrylsäure und/oder

 Maleinsäureanhydrid, und
 - 1 bis 45, insbesondere 10 bis 40 Gew.-% n-Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat.
- 20 Weitere bevorzugte Ester der Acryl- und/oder Methacrylsäure sind die Methyl-, Ethyl-, Propyl- und i- bzw. t-Butylester.

Daneben können auch Vinylester und Vinylether als Comonomere eingesetzt werden.

25

Die vorstehend beschriebenen Ethylencopolymeren können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden, vorzugsweise durch statistische Copolymerisation unter hohem Druck und erhöhter Temperatur. Entsprechende Verfahren sind allgemein bekannt.

30

Bevorzugte Elastomere sind auch Emulsionspolymerisate, deren Herstellung z.B. bei Blackley in der Monographie "Emulsion Polymerization" beschrieben wird. Die verwendbaren Emulgatoren und Katalystoren sind an sich bekannt.

35

Grundsätzlich können homogen aufgebaute Elastomere oder aber solche mit einem Schalenaufbau eingesetzt werden. Der schalenartige Aufbau wird durch die Zugabereihenfolge der einzelnen Monomeren bestimmt; auch die Morphologie der Polymeren wird von dieser Zugabereihenfolge beeinflußt.

Nur stellvertretend seien hier als Monomere für die Herstellung des Kautschukteils der Elastomeren Acrylate wie z.B. n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, entsprechende Methacrylate, Butadien

45 und Isopren sowie deren Mischungen genannt. Diese Monomeren können mit weiteren Monomeren wie z.B. Styrol, Acrylnitril, Vinylethern und weiteren Acrylaten oder Methacrylaten wie Methylmetha-

crylat, Methylacrylat, Ethylacrylat und Propylacrylat copolymerisiert werden.

Die Weich- oder Kautschukphase (mit einer Glasübergangstemperatur von unter 0°C) der Elastomeren kann den Kern, die äußere Hülle oder eine mittlere Schale (bei Elastomeren mit mehr als zweischaligem Aufbau) darstellen; bei mehrschaligen Elastomeren können auch mehrere Schalen aus einer Kautschukphase bestehen.

10 Sind neben der Kautschukphase noch eine oder mehrere Hartkomponenten (mit Glasübergangstemperaturen von mehr als 20°C) am Aufbau des Elastomeren beteiligt, so werden diese im allgemeinen durch polymerisation von Styrol, Acrylnitril, Methacrylnitril, α-Methylstyrol, p-Methylstyrol, Acrylsäureestern und Methacrylsäureestern wie Methylacrylat, Ethylacrylat und Methylmethacrylat als Hauptmonomeren hergestellt. Daneben können auch hier geringere Anteile an weiteren Comonomeren eingesetzt werden.

In einigen Fällen hat es sich als vorteilhaft herausgestellt,

20 Emulsionspolymerisate einzusetzen, die an der Oberfläche reaktive
Gruppen aufweisen. Derartige Gruppen sind z.B. Epoxy-, Carboxyl-,
latente Carboxyl-, Amino- oder Amidgruppen sowie funktionelle
Gruppen, die durch Mitverwendung von Monomeren der allgemeinen
Formel

25

30

eingeführt werden können,

wobei die Substituenten folgende Bedeutung haben können:

35

R10 Wasserstoff oder eine C1- bis C4-Alkylgruppe,

R11 Wasserstoff, eine C_1 - bis C_8 -Alkylgruppe oder eine Arylgruppe, insbesondere Phenyl,

40

 R^{12} Wasserstoff, eine C_1- bis $C_{10}-Alkyl-$, eine C_6- bis $C_{12}-Aryl-$ gruppe oder $-OR^{13}$

R13 eine C₁- bis C₈-Alkyl- oder C₆- bis C₁₂-Arylgruppe, die gegebenenfalls mit O₇ oder N-haltigen Gruppen substituiert sein können,

X eine chemische Bindung, eine C_1 - bis C_{10} -Alkylen- oder C_6 - C_{12} -Arylengruppe oder



5

y O-Z oder NH-Z und

Z eine C_1 - bis C_{10} -Alkylen- oder C_6 - bis C_{12} -Arylengruppe.

10

Auch die in der EP-A 208 187 beschriebenen Pfropfmonomeren sind zur Einführung reaktiver Gruppen an der Oberfläche geeignet.

Als weitere Beispiele seien noch Acrylamid, Methacrylamid und 15 substituierte Ester der Acrylsaure oder Methacrylsaure wie (N-t-Butylamino)-ethylmethacrylat, (N,N-Dimethylamino)ethylacrylat, (N,N-Dimethylamino)-methylacrylat und (N,N-Diethylamino)ethylacrylat crylat genannt.

20 Weiterhin können die Teilchen der Kautschukphase auch vernetzt sein. Als Vernetzer wirkende Monomere sind beispielsweise Buta-1,3-dien, Divinylbenzol, Diallylphthalat und Dihydrodicyclopentadienylacrylat sowie die in der EP-A 50 265 beschriebenen Verbindungen.

25

Ferner können auch sogenannten pfropfvernetzende Monomere (graftlinking monomers) verwendet werden, d.h. Monomere mit zwei oder mehr polymerisierbaren Doppelbindungen, die bei der Polymerisation mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten reagieren. Vorzugswei-

- 30 se werden solche Verbindungen verwendet, in denen mindestens eine reaktive Gruppe mit etwa gleicher Geschwindigkeit wie die übrigen Monomeren polymerisiert, während die andere reaktive Gruppe (oder reaktive Gruppen) z.B. deutlich langsamer polymerisiert (polymerisieren). Die unterschiedlichen Polymerisationsgeschwin-
- 35 digkeiten bringen einen bestimmten Anteil an ungesättigten Doppelbindungen im Kautschuk mit sich. Wird anschließend auf einen solchen Kautschuk eine weitere Phase aufgepfropft, so reagieren die im Kautschuk vorhandenen Doppelbindungen zumindest teilweise mit den Pfropfmonomeren unter Ausbildung von chemischen Bindun-
- 40 gen, d.h. die aufgepfropfte Phase ist zumindest teilweise über chemische Bindungen mit der Pfropfgrundlage verknüpft.

Beispiele für solche pfropfvernetzende Monomere sind Allylgruppen enthaltende Monomere, insbesondere Allylester von ethylenisch un-

45 gesättigten Carbonsäuren wie Allylacrylat, Allylmethacrylat, Diallylmaleat, Diallylfumarat, Diallylitaconat oder die entsprechenden Monoallylverbindungen dieser Dicarbonsäuren. Daneben gibt

es eine Vielzahl weiterer geeigneter pfropfvernetzender Monomerer; für nähere Einzelheiten sei hier beispielsweise auf die USPS 4 148 846 verwiesen.

- 5 Im allgemeinen beträgt der Anteil dieser vernetzenden Monomeren an dem schlagzäh modifizierenden Polymer bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 3 Gew.-%, bezogen auf das schlagzäh modifizierende Polymere.
- 10 Nachfolgend seien einige bevorzugte Emulsionspolymerisate aufgeführt. Zunächst sind hier Pfropfpolymerisate mit einem Kern und mindestens einer äußeren Schale zu nennen, die folgenden Aufbau haben:

15			
	Тур	Monomere für den Kern	Monomere für die Hülle
20	I	Buta-1,3-dien, Isopren, n-Butylacrylat, Ethyl- hexylacrylat oder deren Mischungen	Styrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat
20	II	wie I aber unter Mitver- wendung von Vernetzern	wie I
25	III	wie I oder II	n-Butylacrylat, Ethylacrylat, acrylat, Methylacrylat, Buta-1,3-dien, Isopren, Ethylhexylacrylat
	IV	wie I oder II	wie I oder III aber unter Mitverwendung von Mono- meren mit reaktiven Grup- pen wie hierin beschrieben
30	v	Styrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat oder deren Mischungen	erste Hülle aus Monomeren wie unter I und II für den Kern beschrieben zweite Hülle wie unter I oder IV für die Hülle be- schrieben

35

Diese Pfropfpolymerisate, insbesondere ABS- und/oder ASA-Polymere in Mengen bis zu 40 Gew.-%, werden vorzugsweise zur Schlagzähmodifizierung von PBT, gegebenenfalls in Mischung mit bis zu 40 Gew.-% Polyethylenterephthalat eingesetzt. Entsprechende Blend-Produkte sind unter dem Warenzeichen Ultradur®S (ehemals Ultrablend®S der BASF AG) erhältlich. ABS/ASA-Mischungen mit

- Ultrablend®S der BASF AG) erhältlich. ABS/ASA-Mischungen mit Polycarbonaten sind unter dem Warenzeichen Terblend® (BASF AG) im Handel erhältlich.
- Anstelle von Pfropfpolymerisaten mit einem mehrschaligen Aufbau können auch homogene, d.h. einschalige Elastomere aus Buta-1,3-dien, Isopren und n-Butylacrylat oder deren Copolymeren

eingesetzt werden. Auch diese Produkte können durch Mitverwendung von vernetzenden Monomeren oder Monomeren mit reaktiven Gruppen hergestellt werden.

- 5 Beispiele für bevorzugte Emulsionspolymerisate sind n-Butylacrylat/(Meth)acrylsäure-Copolymere, n-Butylacrylat/Glycidylacrylatoder n-Butylacrylat/Glycidylmethacrylat-Copolymere, Pfropfpolymerisate mit einem inneren Kern aus n-Butylacrylat oder auf Butadienbasis und einer äußeren Hülle aus den vorstehend genannten
- 10 Copolymeren und Copolymere von Ethylen mit Comonomeren, die reaktive Gruppen liefern.

Die beschriebenen Elastomere können auch nach anderen üblichen Verfahren, z.B. durch Suspensionspolymerisation, hergestellt wer15 den.

Siliconkautschuke, wie in der DE-A 37 25 576, der EP-A 235 690, der DE-A 38 00 603 und der EP-A 319 290 beschrieben, sind ebenfalls bevorzugt.

20

Selbstverständlich können auch Mischungen der vorstehend aufgeführten Kautschuktypen eingesetzt werden.

Als faser- oder teilchenförmige Füllstoffe seien Kohlen25 stoffasern, Glasfasern, Glaskugeln, amorphe Kieselsäure, Asbest,
Calciumsilicat, Calciummetasilicat, Magnesiumcarbonat, Kaolin,
Kreide, gepulverter Quarz, Glimmer, Bariumsulfat und Feldspat genannt, die in Mengen bis zu 50 Gew.-%, insbesondere bis zu 40 %
eingesetzt werden.

30

Als bevorzugte faserförmige Füllstoffe seien Kohlenstoffasern, Aramid-Fasern und Kaliumtitanat-Fasern genannt, wobei Glasfasern als E-Glas besonders bevorzugt sind. Diese können als Rovings oder Schnittglas in den handelsüblichen Formen eingesetzt werden.

35

Die faserförmigen Füllstoffe können zur besseren Verträglichkeit mit dem Thermoplasten mit einer Silanverbindung oberflächlich vorbehandelt sein.

40 Geeignete Silanverbindungen sind solche der allgemeinen Formel III

$$(X-(CH_2)_n)_k-Si-(O-C_mH_{2m+1})_{2-k}$$
 III

45 in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

- 5 n eine ganze Zahl von 2 bis 10, bevorzugt 3 bis 4
 - m eine ganze Zahl von 1 bis 5, bevorzugt 1 bis 2
 - k eine ganze Zahl von 1 bis 3, bevorzugt 1

Bevorzugte Silanverbindungen sind Aminopropyltrimethoxysilan,

10 Aminobutyltrimethoxysilan, Aminopropyltriethoxysilan, Aminobutyltriethoxysilan sowie die entsprechenden Silane, welche als Substituent X eine Glycidylgruppe enthalten.

Die Silanverbindungen werden im allgemeinen in Mengen von 0,05 15 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 und insbesondere 0,8 bis 1 Gew. % (bezogen auf D) zur Oberflächenbeschichtung eingesetzt.

Geeignet sind auch nadelförmige mineralische Füllstoffe.

- 20 Unter nadelförmigen mineralischen Füllstoffen wird im Sinne der Erfindung ein mineralischer Füllstoff mit stark ausgeprägtem nadelförmigen Charakter verstanden. Als Beispiel sei nadelförmiger Wollastonit genannt. Vorzugsweise weist das Mineral ein L/D-(Länge Durchmesser)-Verhältnis von 8:1 bis 35:1, bevor-
- 25 zugt von 8: 1 bis 11: 1 auf. Der mineralische Füllstoff kann gegebenenfalls mit den vorstehend genannten Silanverbindungen vorbehandelt sein; die Vorbehandlung ist jedoch nicht unbedingt erforderlich.
- 30 Als weitere Füllstoffe seien Kaolin, calciniertes Kaolin, Wollastonit, Talkum und Kreide genannt.

Als Komponente E) können die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen übliche Verarbeitungshilfsmittel wie Stabilisatoren,

- 35 Oxidationsverzögerer, Mittel gegen Wärmezersetzung und Zersetzung durch ultraviolettes Licht, Gleit- und Entformungsmittel, Färbemittel wie Farbstoffe und Pigmente, Keimbildungsmittel, Weichmacher usw. enthalten.
- 40 Als Beispiele für Oxidationsverzögerer und Wärmestabilisatoren sind sterisch gehinderte Phenole und/oder Phosphite, Hydrochinone, aromatische sekundäre Amine wie Diphenylamine, verschiedene substituierte Vertreter dieser Gruppen und deren Mischungen in Konzentrationen bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der
- 45 thermoplastischen Formmassen genannt.

Als UV-Stabilisatoren, die im allgemeinen in Mengen bis zu 2 Gew.-%, bezogen auf die Formmasse, verwendet werden, seien verschiedene substituierte Resorcine, Salicylate, Benzotriazole und Benzophenone genannt.

Es können anorganische Pigmente, wie Titandioxid, Ultramarinblau, Eisenoxid und Ruß, weiterhin organische Pigmente, wie Phthalocyanine, Chinacridone, Perylene sowie Farbstoffe, wie Nigrosin und Anthrachinone als Farbmittel zugesetzt werden.

10

Als Keimbildungsmittel können Natriumphenylphosphinat, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid sowie bevorzugt Talkum eingesetzt werden.

Gleit- und Entformungsmittel, welche üblicherweise in Mengen bis 15 zu 1 Gew.-% eingesetzt werden, sind bevorzugt langkettige Fettsäuren (z.B. Stearinsäure oder Behensäure), deren Salze (z.B. Ca- oder Zn-Stearat) sowie Amidderivate (z.B. Ethylen-bisstearylamid) oder Montanwachse (Mischungen aus geradkettigen, gesättigten Carbonsäuren mit Kettenlängen von 28 bis 32 C-Atomen) 20 sowie niedermolekulare Polyethylen- bzw. Polypropylenwachse.

Als Beispiele für Weichmacher seien Phthalsäuredioctylester, Phthalsäuredibenzylester, Phthalsäurebutylbenzylester, Kohlenwasserstofföle, N-(n-Butyl)benzolsulfonamid genannt.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können noch 0 bis 2 Gew.-% fluorhaltige Ethylenpolymerisate enthalten. Hierbei handelt es sich um Polymerisate des Ethylens mit einem Fluorgehalt von 55 bis 76 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 76 Gew.-%.

Beispiele hierfür sind Polytetrafluorethylen (PTFE), Tetrafluorethylen-hexafluorpropylen-Copolymere oder Tetrafluorethylen-Copolymerisate mit kleineren Anteilen (in der Regel bis zu 50 Gew.-%) copolymerisierbarer ethylenisch ungesättigter Monomerer. Diese werden z.B. von Schildknecht in "Vinyl and Related Polymers", Wiley-Verlag, 1952, Seite 484 bis 494 und von Wall in "Fluorpolymers" (Wiley Interscience, 1972) beschrieben.

Diese fluorhaltigen Ethylenpolymerisate liegen homogen verteilt 40 in den Formmassen vor und weisen bevorzugt eine Teilchengröße d₅₀ (Zahlenmittelwert) im Bereich von 0,05 bis 10 µm, insbesondere von 0,1 bis 5 µm auf. Diese geringen Teilchengrößen lassen sich besonders bevorzugt durch Verwendung von wäßrigen Dispersionen von fluorhaltigen Ethylenpolymerisaten und deren Einarbeitung in 45 eine Polyesterschmelze erzielen.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden, in dem man die Ausgangskomponenten in üblichen Mischvorrichtungen wie Schneckenextrudern, Brabender-Mühlen oder Banbury-Mühlen mischt und anschließend extrudiert. Nach der Extrusion kann das Extrudat abgekühlt und zerkleinert werden. Es können auch einzelne Komponenten vorgemischt werden und dann die restlichen Ausgangsstoffe einzeln und/oder ebenfalls gemischt hinzugegeben werden. Die Mischtemperaturen liegen in der Regel bei 230 bis 290°C.

10

Nach einer bevorzugten Arbeitsweise können die Komponenten B) bis D) sowie gegebenenfalls übliche Zusatzstoffe E) mit einem Polyesterpräpolymeren gemischt, konfektioniert und granuliert werden. Das erhaltene Granulat wird in fester Phase anschließend unter

15 Inertgas kontinuierlich oder diskontinuierlich bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes der Komponente A) bis zur gewünschten Viskosität kondensiert.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen zeichnen sich durch gute mechanische Eigenschaften und gute Flammschutzeigenschaften bei gleichzeitig bestandenem Glühdrahttest aus. Die Verarbeitung erfolgt weitestgehend ohne Veränderung der Polymermatrix und der Formbelag wird stark reduziert. Sie eignen sich zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern, insbesondere für Anwendungen im Elektro- und Elektronikbereich. Diese Anwendungen sind insbesondere Lampenteile wie Lampenfassungen und -halterungen, Stecker und Steckerleisten, Spulenkörper, Gehäuse für Kondensatoren oder Schaltschütze sowie Sicherungsschalter, Relaisgehäuse und Reflektoren.

30

Beispiele 1 bis 10 und Vergleichsbeispiele 1* bis 6*

Komponente A): Polybutylenterephthalat mit einer Viskositätszahl von 130 ml/g und einem Carboxylendgruppengehalt von 34 mval/kg 35 (Ultradur® B 4500 der BASF AG) (VZ gemessen in 0,5 gew.-%iger Lösung aus Phenol/o-Dichlorbenzol), 1:1-Mischung bei 25°C.

Komponente B: Melamincyanurat

- 40 Komponente C:
 - C1 Triphenylphosphinoxid
 - C2 Triphenylphosphat
 - C3 Resorcinol-bis (diphenylphosphat)
- 45 Komponente D: Pentaerythrittetrastearat

Komponente E: Schnittglasfaser mit einer Dicke von 10 μm (epoxisilanisierte Schlichte).

Die Komponenten A) bis E) wurden auf einem Zweischneckenextruder 5 bei 250 bis 260°C abgemischt und in ein Wasserbad extrudiert. Nach Granulierung und Trocknung wurden auf einer Spritzgußmaschine prüfkörper gespritzt und geprüft.

Der Brandtest erfolgte nach UL 94 an 1/16-Zoll-Prüfkörpern mit 10 üblicher Konditionierunng. Die Migrationsneigung wurde am Stab nach Lagerung visuell untersucht durch Vergleich mit ungelagertem Stab.

Die Prüfung der Stabilität bei erhöhten Gebrauchstemperaturen
15 wurde wie folgt durchgeführt: Es wurden Formteile (Plättchen
60x60x2 mm, ca. 11 g) gespritzt. Jeweils ein Formteil wurde auf
der Analysenwaage abgewogen und in einer Aluminiumschale im
Trockenschrank unter Vakuum auf die angegebene Temperatur aufgeheizt.

Nach der jeweiligen Lagerzeit (7 oder 3 Tage) wurden die unter Vakuum abgekühlten Proben auf der Analysenwaage zurückgewogen und der Gewichtsverlust bestimmt.

25 Die Zusammensetzung der Formmassen und die Ergebnisse der Messungen sind den Tabellen 1 und 2 zu entnehmen.

Tabelle 1

30	Beispiel	Zusammensetzung in Gew%	UL 94 1/16"	Migration bei Lagerung 7 Tage, 120°C
	1	39,5A, 15B, 20C1, 0,5D 25E	vo	nein
35	1* "	40A, 15B, 20C1, 25E	VO	ja
	2	39,5A, 15B, 20C2, 0,5D 25E	vo	nein
	2*	40A, 15B, 20C2, 25E	vo	ja
	3	39,5A, 15B, 20C3, 0,5D 25E	vo	nein
	3*	40A, 15B, 20C3, 25E	vo	ja

40 *) zum Vergleich

Tabelle 2

1	Bsp.	4*	5	6	5*	7	8	6*	9	10
5	A	45,00	44,77	44,77	45,00	44,77	44,77	45,00	44,77	44,77
	В	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
	Ď	-	0,23	0,53	-	0,23	0,53	-	0,23	0,53
	-C1	15,00	15,00	15,00						
	C2				15,00	15,00	15,00			
10	C3							15,00	15,00	15,00
	E	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00
	Gewichtsverlust (%) nach Lagerung									
	3d/120°C	0,94	0,81	0,77	0,24	0,19	0,20	0,12	0,12	0,11
15	3d/150°C	6,73	5,71	5,23	4,06	2,21	0,35	0,33	0,28	0,17

Beispiele 11 bis 23

20 Komponente A1: Polybutylenterephthalat mit einer Viskositätszahl (VZ) von 130 ml/g und einem Carboxylendgruppengehalt von 34 mval/kg (Ultradur® B 4500 der BASF AG) (VZ gemessen in 0,5 gew.-%iger Lösung aus Phenol/o-Dichlorbenzol, 1:1-Mischung bei 25°C).

25

Komponente A2a: Polyethylenterephthalat (PET) mit einer VZ von 76 ml/g.

Komponente A2b: PET Post Industrial Rezyklat in Form von 30 Zylindergranulat. Die Viskositätszahl (ISO 1628-5, Phenol/1,2-Dichlorbenzol 1/1) war 81 ml/g, die Restfeuchte nach Vortrocknen betrug 0,02 %.

Komponente A2c: Polycarbonat mit einer VZ von 64 ml/g, gemessen 35 in Phenol/Dichlorbenzol (1:1) (Lexan® 161 der Firma General Electric Plastics).

Komponente B: Melamincyanurat

40 Komponente C/1: Resorcinol-bis(diphenylphosphat)

Komponente C/2: Calciumhypophosphit

Komponente D: Pentaerythrittetrastearat

Komponente E: Schnittglasfaser mit einer Dicke von 10 μm (epoxisilanisierte Schlichte).

Die Komponenten A) bis E) wurden in einem Zweischneckenextruder 5 bei 250 bis 260°C abgemischt und in ein Wasserbad extrudiert. Nach Granulierung und Trocknung wurden auf einer Spritzgußmaschine Prüfkörper gespritzt und geprüft.

Für den Brandtest wurden Stäbe abgespritzt und nach üblicher Kon10 ditionierung entsprechend UL 94 geprüft. Der Glühdrahttest erfolgte an Plättchen 60/60 mm mit 1 und 3 mm Dicke. Geprüft wurde
bei 960°C Drahttemperatur.

Der E-Modul wurde gemäß DIN 527 ebenso wie die Bruchspannung be-15 stimmt. Die Schlagzähigkeit wurde gemäß ISO 179/1eU gemessen.

Die Ergebnisse der Messungen und die Zusammensetzungen der Formmassen sind der Tabelle 3 zu entnehmen.

20 Tabelle 3

	Beispiel	11	12	13	14	15
	A1	49,7	39,7	39,7	39,7	29,7
25	A2a	-	10	-	-	20
	A2b	-	-	10	-	-
	A2c	-	-	-	10	-
	В	10	10	10	10	10
30	C/1	10	10	10	10	10
,,	D	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
	E	30	30	30	30	30
	E-Modul	6800	7800	7700	7800	8900
35	Bruch- spannung	84	91	90	103	109
	Schlagz.	44	45	46	48	49
	UL 94, 1,6 mm	n.k.	V2	V2	V2	V2
40	960°C 1/3 mm	-/+	+/+	+/+	+/+	+/+

!	Versuch	16	17	18	19	20	21
	A1	44,7	34,7	34,7	34,7	34,7	24,7
5	A2a	-	10	-	-	-	10
	A2b	-	-	10	-	-	-
	A2c	•	-	[-	10	-	-
	В	10	10	10	10	10	10
	C/1	15	15	15	15	20	20
	D	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
10	E	30	30	30	30	30	30
	E-Modul [MPa]	6600	7700	7800	7900	6300	7200
1	Bruchspannung [kJ/m²]	84	91	90	87	72	72
15	Schlagzähigk.	44	45	46	57	35	33
	UL 94, 1,6 mm	n.k.	V2	V2	V2	V2	V 0
	960°C 1/3 mm	+/+	+/+	+/+	+/+	+/+	+/+

20 n.k.: nicht klassifiziert

	Versuch	22		23
	A1	49,	7	29,7
	A2a	-		20
25	В	10		10
2,	C/2	10		10
	D	0,3		0,3
	E	30		30
	E-Modul	[MPa]	12200	12600
30	Bruchspa	innung		
	$[kJ/m^2]$	1	13	118
	UL 94 1,	6 mm	V1	V1
	960°C 1	/3 mm	+/+	+/+

35

40

5

Patentansprüche

- Thermoplastische Formmassen, enthaltend
 - A) 30 bis 96 Gew.-% eines Polyesters
 - B) 1 bis 30 Gew. -% Melamincyanurat
- 10 C) 1 bis 30 Gew.-% mindestens eines phosphorhaltigen Flamm-schutzmittels,
- p) 0,01 bis 5 Gew.-% mindestens eines Esters oder Amids gesättigter oder ungesättigter aliphatischer Carbonsäuren mit 10 bis 40 C-Atomen mit aliphatischen gesättigten Alkoholen oder Aminen mit 2 bis 40 C-Atomen
- E) 0 bis 60 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel,

wobei die Summe der Gewichtsprozente der Komponenten A) bis E) 100 % ergibt.

25 2. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1, enthaltend als Flammschutzmittel C) mindestens ein Phosphinoxid der allgemeinen Formel I

$$\begin{array}{ccc}
R^1 & & \\
R^2 & & P = 0
\end{array}$$

- wobei R¹, R² und R³ gleiche oder verschiedene Alkyl-, Aryl-, Alkylaryl- oder Cycloalkylgruppen mit 8 bis 40 C-Atomen bedeuten.
- 3. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 oder 2, in denen die Komponente C) aus Triphenylphosphinoxid, Triphenylphosphinoxid, Triphenylphosphinoxid, Triphenylphosphin oder deren Mischungen aufgebaut ist.
- 4. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 3. ent-45 haltend 1 bis 40 Gew.-% eines faserförmigen Füllstoffes als Komponente E).

- Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 4, in denen die Komponente D) Pentaerythrittetrastearat ist.
- Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 5, in
 denen die Komponente A) aus einer Mischung aus Polyethylenterephthalat und Polybutylenterephthalat besteht.
- Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 6, in denen der Anteil des Polyethylenterephthalates in der Mischung 10 bis 30 Gew.-% beträgt.
 - 8. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 6 oder 7, in denen das Polyethylenterephthalat aus einem Rezyklat mit einem Restfeuchtegehalt von 0,01 bis 0,7 % besteht.
- Verwendung der thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 8, zur Herstellung von Fasern Folien und Formkörpern.
- 20 10. Formkörper erhåltlich aus den thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 8.

25

30

35

40

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte 'onal Application No PCT/EP 97/05705

							
A. CLASSI IPC 6	FICATION OF SUBJECT C08K5/3492	COSK5/49	C08K5/1	.0	C08K5/20	C08L	67/02
According to	o International Patent Clas	sification(IPC) or to bot	th national classific	cation and	IPC		
	SEARCHED						
	cumentation searched (cl COSK	assification system folk	owed by classificati	tion symbo	ols)		
Documenta	tion searched other than n	ninimum documentation	to the extent that s	such docu	ments are included in	n the fields se	arched
Electronic d	ata base consulted during	the international searc	th (name of data be	ase and, v	vhere practical, searc	th terms used))
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO	BE RELEVANT					
Category *	Citation of document, wi	th indication, where app	propriate, of the rel	levant pas	sages		Relevant to claim No.
A	1992)1 A (BIP CHE			e		1,4,5
	see page 7: & WO 92 096 see page 7	; claims 1,6, 553 A (BIP) 	,10; examp -	ile 2			
А	see page 11	12 A (KANEGAF L, line 28 - examples 1,5	line 36;	claim	s		1,3
				-/			
X Furt	her documents are listed in	the continuation of bo	x C.	X	Patent family member	ers are listed i	n annex.
° Special ca	itegories of cited documen	is:		"T" later	document published	after the inter	national filing date
consid	ent defining the general sta lered to be of particular rel	evance		cité	priority date and not it ad to understand the p ention		
filing o				car	ument of particular rel anot be considered no	ovel or cannot	be considered to
which citatio	"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publicationdate of another clation or other special reason (as specified) "" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the						
other	"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or document is combined with one or more other such document other means ments, such combination being obvious to a person skilled in the art.						
<u> </u>	han the priority date claims actual completion of theint	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·			ument member of the of mailing of the inte		
2	8 January 1998	3			09/02/1998		
Name and		ce, P.B. 5818 Palentlas	an 2	Auti	norized officer		
	NL - 2280 HV Rijswij Tel. (+31-70) 340-204 Say: (+31-70) 340-30	10, Tx. 31 651 epo ni,			Engel, S		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte ional Application No PCT/EP 97/05705

<u> </u>	nation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	 <u> </u>
ategory "	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	 Relevant to dalm No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 485 (C-1248), 9 September 1994 & JP 06 157880 A (MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD;OTHERS: 01), 7 June 1994, see abstract & DATABASE WPI Section Ch, Week 9427 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 94-222163 "Poly:alkylene terephthalate type flame retarding compsn" see abstract	1,6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

inte onal Application No
PCT/EP 97/05705

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 2250291 A	03-06-92	WO 9209653 A	11-06-92
EP 661342 A	05-07-95	JP 7196843 A CA 2139158 A US 5684071 A JP 7233311 A	01-08-95 29-06-95 04-11-97 05-09-95

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte ionales Aktenzeichen
PCT/EP 97/05705

A. KLASSIF	izierung des anmeldungsgegenstandes C08K5/3492 C08K5/49 C08K5/10) C08K5/20	C08L67/02				
1110	00000, 0102						
Nach der Inte	ernationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Kla	ssilikation und der IPK					
	CHIERTE GEBIETE						
Recherchiert IPK 6	er Mindestprüfstoff (Klassilikationssystem und Klassifikationssymbol C08K	ole)					
Recherchiert	te aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so	weit diese unter die recherchier	rten Gebiete fallen				
Während der	r Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (f	lame der Datenbank und evtl. v	verwendete Suchbegriffe)				
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN						
Kategorie '	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angab	e der in Betracht kommenden T	Fetle Betr. Anspruch Nr.				
Α	GB 2 250 291 A (BIP CHEMS. LTD) 1992 siehe Seite 7; Ansprüche 1,6,10;		1,4,5				
	2 & WO 92 09653 A (BIP) siehe Seite 7 						
Α	EP 0 661 342 A (KANEGAFUCHI) 5.J siehe Seite 11, Zeile 28 - Zeile Ansprüche 1,2,4,6,8; Beispiele 1 Tabelle 1	1,3					
		-/					
	ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ehmen	X Siehe Anhang Patent	Mamilie				
* Besondere "A" Veröffel aber n "E" ålteres Anmel	*Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit den Anmelden nur zum Verständnis des der Erlindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "T" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erlindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundelie						
schein andere soll od ausge "O" Veröfte	scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Ausstellung der andere Maßnahmen bezieht diese Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Veröffentlichungen dieser kategorie in Verbindung über andere Maßnahmen bezieht						
"P" Veröffe dem b	intlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach eanspruchten Prioritätsdatum veröffentlichtworden ist	"&" Veröffentlichung, die Mitgl					
-	Abschlusses der internationalen Recherche		nationalen Recherchenberichts				
<u> </u>	8. Januar 1998	09/02/1998					
Name und	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk	Bevollmächtigter Bediens					
	Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Engel, S					

2 ·

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte !onales Aktenzelchen
PCT/EP 97/05705

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichu \ldots_{σ^d} n, die zur seiben Patentfamille gehören

Inte: Nates Aktenzeichen
PCT/EP 97/05705

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 2250291 A	03-06-92	WO 9209653 A	11-06-92
EP 661342 A	05-07-95	JP 7196843 A CA 2139158 A US 5684071 A JP 7233311 A	01-08-95 29-06-95 04-11-97 05-09-95

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie)(Juli 1992)